# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-055829

(43) Date of publication of application: 01.03.1994

(51)Int.CI.

5/00 B41M

(21) Application number: 05-160094

(71)Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

(22) Date of filing:

04.06.1993

(72)Inventor: SUMITA KATSUTOSHI

HASEGAWA TAKAFUMI

(30)Priority

Priority number: 62167808

Priority date: 07.07.1987

Priority country: JP

## (54) RECORDING SHEET

## (57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a recording sheet for an ink jet printer which has a high ink absorbing property, is excellent in fixing of pigment and can record in high color density.

CONSTITUTION: A recording sheet is obtained as follows; a porous layer consisting of a porous silica grain which is 2-50µm in mean grain size, 8-50nm in mean pore size and 0.8-2.5cc/g in pore volume is provided onto a base material; and a pseudo-boehmite porous layer obtained by drying alumina sol is provided as its upper layer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.05.1995

Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2605585

[Date of registration]

13.02.1997

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

FΙ

(11)特許出顧公開番号

特開平6-55829

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.CL5

織別記号

庁内整理番号

技術表示箇所

B41M 5/00

B 9221-2H

#### 審査請求 未請求 請求項の数 6(全 4 頁)

(21)出題番号

特顯平5-160094

(62)分割の表示

特願昭63-141789の分割

(22)出頭日

昭和63年(1988)6月10日

(31)優先權主張番号 特顧昭62-167808

(32)優先日

昭62(1987) 7月7日

(33)優先権主張国

日本(JP)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 廉田 勝俊

神奈川県横浜市磯子区氷取択(8)-12

(72)発明者 長谷川 隆文

神奈川県横浜市港南区港南2-24-31

(74)代理人 弁理士 泉名 談治

## (54)【発明の名称】 記録シート

### (57)【要約】

【目的】高いインク吸収性を有し、かつ、色素の定者が 良好で、色濃度の高い記録が可能な、インクジェットプ リンタ用の記録シートを得る。

【構成】基材上に、平均粒子直径2~50μm。平均細 孔直径8~50nm、細孔容積0.8~2.5cc/g の多孔性シリカ粒子の多孔質層を有し、その上層に、ア ルミナゾルを乾燥して得られる擬ベーマイト多孔智層を 有する記録シート。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】基材上に、シリカ多孔貿層を有し、その上 層に、アルミナまたはアルミナ水和物を含有する多孔質 層を有する記録シート。

【請求項2】アルミナまたはアルミナ水和物は、アルミ ナゾルを乾燥して得られるゲルである請求項1の記録シ - 1.

【請求項3】アルミナまたはアルミナ水和物は、擬ベー マイトである請求項1または請求項2の記録シート。

の記録シート. 【論求項5】シリカとして、平均粒子直径2~50μ

m. 平均細孔直径80~500A、細孔容積0. 8~ 2.5 cc/gの多孔性シリカ粒子を含有する請求項1 ~4のいずれか1の記録シート。

【請求項6】インクジェットプリンタ用である請求項1 ~5 のいずれか1の記録シート。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、記録シート、特に鮮明 20 な色彩を現出し得るインクジェットプリンタ用の記録シ ートに関する。

[0002]

【従来の技術】インクジェット記録方式はフルカラー化 や高速化が容易なことから、コンピュータ、ビデオ等の ハードコピー、カラー複写機等の分野で急速に普及しつ つある。

【りりり3】これらの分野で必要とされる要件として は、(1)解像度が高いこと、(2)色再現性がよいこ と(色階調が十分確保されること)。(3)高速印字が 30 可能なこと、(4)保存性がよいこと等が挙げられる。 【0004】これらを達成するためにハード(ブリン タ)、ソフト (被記録材) の両面から改良が加えられてき たが、被記録付の性能がプリンタのそれに遅れをとって いる。被記録付が満たすべき要件としては、(1)個々 のインクドットの色濃度が高いこと。(2) インクを速 やかに吸収すること、(3) インクドットが適度に拡が ること、(4) 実用上十分な強度を有すること等が挙げ られる。

【0005】従来、このような被記録付としては、紙の 表面に多孔質のシリカ粒子をポリビニルアルコール等の バインダーとともに塗布し、これにインクを吸収せしめ て発色させるようになったものが知られている。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような被 記録材にあっては、インクの吸収が速やかなもの程イン クが表面から深部へ後透して色濃度が低くなり、さらに インクドットが小さくなるため印刷物全体の色濃度が低 くなる欠点を有していた。また、かかる欠点を改善する ためにインクの吸収帯を多層構造にする試みもなされて 50 いるが、その効果は未だ不十分である。本発明は、被記 録材が要する前記4つの点を満足し、特にインクの吸収 速度が早く、色濃度が十分であり、鮮明な画像を得る手 段を提供することを目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明は、シリカ多孔質 層を有し、その上層に、アルミナまたはアルミナ水和物 を含有する多孔貿層を有する記録シートを提供する。

【0008】本発明において、アルミナまたはアルミナ 【論求項4】差付が紙である請求項1~3のいずれか1 10 水和物は、色素吸若能が20~100mg/gを有する ことが好ましい。色素吸着能が前記下限に満たない場合 には十分な発色と解像度が得られず、逆に前記上限を超 える場合には、もはやそれ以上の効果を期待し得ず、単 にコスト高となるのでいずれも好ましくない。

> 【りりり9】とこで色素吸着能は、物質が単位質量あた りに吸着できる色素の重量であり、次のように定義す る。常温下100ccの水中に、平均粒子直径15 μm の被測定物の粉体1gを投入し、撹拌下にこれに色素 (Food Black 2)を2重量%含む水溶液を1 c c/分の 割合で満下する。最初は粉体に色素が吸着されるので液 体部分は若色しないが、滴下された色素の量が粉体の色 素吸着量を超えると、液が着色する。液が着色し始める 時までに満下された色素量をもって、その粉体中に吸着 された色素量として、色素吸着量(mg/g)を求め

> 【()()1()】アルミナまたはアルミナ水和物としては、 半径30~100点を有する細孔容積の和が0.2~ 1.5cc/gを有する多孔質のアルミニウム酸化物や その含水物が挙げられる。細孔物性の測定手段として は、アルミナまたはアルミナ水和物の乾燥固形分が有す る細孔の分布を、窒素吸着法(定流量法)により、例え ばオミクロンテクノロジー社製オムニソープ100を使 用して測定することができる。そして、半径30~10 0 A を有する細孔容積の和が、0.2~1.5 c c/g である場合はさらに好ましい。

> 【0011】アルミナまたはアルミナ水和物は、結晶質 または非晶質のいずれでもよく、その形態としては不定 形粒子、球状粒子等適宜な形態を用いることができる。 アルミナゾルを用い、これを乾燥することによって得ら れるゲル状物は、特に好道である。

> 【りり12】このような具体例として疑べーマイトが挙 けられ、これは本発明に用いられる物質として最適であ

> 【0013】シリカとしては、平均粒子直径が2~50 μm、平均細孔直径80~500A、細孔容積0、8~ 5 c c / g程度の多孔性シリカ粒子を使用するのが 好ましい。シリカは、20重量%以下のボリア、マグネ シア、ジルコニア、チタニア等を含有するものであって もよい。

【()() 1.4 】本発明において、シリカ多孔質層を紙等の

基材表面に設けるためには、シリカとバインダーの混合 物を調製して、基材上に塗布する方法を採用するのが好 ましい。かかるバインダーとしては、主としてポリビニ ルアルコールが好ましく用いられるが、この他カチオン 変成、アニオン変成、シラノール変成等の各種変成ポリ ビニルアルコール、デンブン誘導体およびその変成体、 セルロース誘導体、スチレンーマレイン酸共量合体等を 適宜単独あるいは混合して使用することができる。塗布 手段としては、例えばエアナイフコーター、ブレードコ ーター、バーコーター、ロッドコーター、ロールコータ 10 等が好遺に用いられる。 一、グラビアコーター、サイズプレス等各種の方法を採

【0015】シリカ多孔質層は、平均粒径の異なる多孔 性シリカ粒子を多層に形成したものを使用することがで きる。この場合、下層に平均粒子直径の大きな多孔性シ りカ粒子の層を形成し、それより平均粒子直径の小さな 多孔性シリカ粒子の層を上層に形成するのが好ましい。 上層を形成するシリカ粒子の平均粒子直径(A)と下層 を形成するそれ(B)との比A/Bが0.05~0.6 を採用するのが好ましい。また、上層のシリカ粒子の平 20 均粒子直径が1~20μm, 下層のシリカ粒子の平均粒 子直径が2~50μmを採用するのが好ましい。

【0016】このようにして形成されたシリカ多孔質層 の上には、アルミナまたはアルミナ水和物の層が設けら れる。この層も、シリカ多孔質層と同様に、アルミナま たはアルミナ水和物を適宜バインダーと混合して塗布す ることにより形成するのが好ましい。特に、擬ベーマイ 上のゾルを調製し、かかるゾルを適当な厚さに塗布した 後、ゲル化せしめるのが最も好ましい態様である。バイ ンダーおよび塗布方法については、シリカ多孔貿層の場ま30

\*台と同様なものを使用することができる。

【()() 17]アルミナまたはアルミナ水和物の使用量 は、シリカに対して5~50量量%程度を採用するのが 適当である。使用量が前記下限に満たない場合には本発 明の目的を十分達成し得ず、逆に前記上限を超える場合 にはインクの吸収速度が遅くなり、紙等の基材が吸湿し て変形するおそれがあるのでいずれも好ましくない。 【0018】本発明の記録用シートに記録するためのイ

ンクとしては、例えば直接染料、酸性染料、食品用色素

【0019】アゾ基を有する黒色染料を含むインクを用 いて印刷を行うと、短期間のうちに黒色が茶色に変色す る現象が生じる。この場合には、特定のチオエーテル系 の酸化防止剤を予め記録媒体中に存在せしめておくこと により変色が防止できる。

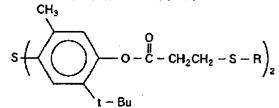
【りり20】このようなチオエーテル系の酸化防止剤と しては、下記一般式(1)によって示されるチオエーテ ル構造を分子中に1個以上有するチオエーテル系化合物 が用いられる。

R1 - S - R1 (1)

> (ただしR'、R'はS原子の隣接原子が、アルキル基 またはフェニル基である原子団で、さらに置換基を有す るものも含む)

> 【りり21】このような化合物の具体例としては次のよ うな化合物が挙げられる。

S(-CH, CH, COOC, H,,); S(-CH, CH, COOC, H,,);  $(C_{1},H_{2},-S-CH_{2},CH_{2},COOCH_{2}-)$ , C [0022]



[{{k}}] ]

R: 炭素数 12~14 のアルキル基

【0023】 このような酸化防止剤は、特にC.1. Food B lack 2と呼ばれるアゾ系黒色インクに対する茶変色を効 果的に防止し得る。酸化防止剤の使用量は、多孔質層に 対し、5~50重量%、好ましくは15~30重量%が 採用される。

[0024]

【実施例】以下の実施例および比較例の諸物性は次のよ うに測定した。

【0025】色濃度:キヤノン社製カラービデオプリン タRP601を用い、イエロー、マゼンタ、シアンのペ 50

タ印字を行い、サクラ社製 PDA-45反射線度計を用 いて測定した。

【0026】解像度:シャープ社製カラーイメージプリ ンタIO-720を用い、1色打ちから4色打ちまでの バターンを印字し、その中の白ぬき部分の抜け具合に応 じ、0~8(0.5間隔)の17段階評価で見た。

【0027】吸インク速度:10-720を用いて4色 打ちを行い、印字後表面から光沢が消えるまでの時間を 測定した。

【0028】コート層強度:JIS K5400による

鉛筆硬度に運ずる。ただし、荷重は1kgを300gに 変更した。

【0029】耐水性:水道流水に10分間さらした後の 画像のにじみの有無による。

#### 【0030】実施例1

平均粒子直径22μm、平均細孔直径150点、細孔容積1.6cc/gの球状シリカ粒子、バインダーとしてポリビニルアルコール(22μm球状シリカ粒子に対して40重量%)とを混合し、バーコーターにより上質紙上に25g/m³の割合で塗布してベース紙とした。こ 10のベース紙のシリカ粒子塗布面上にさらに、平均粒子径6μ㎡、平均細孔直径150点、細孔容積1.6cc/gの球状シリカ粒子とポリビニルアルコール(6μm球状シリカ粒子に対し70重量%)の混合物を8g/m³の割合で塗布した。

【0031】この多孔性シリカ層の上に、固形分譲度7 章量%のアルミナゾル(触媒化成社製AS-3 版ベーマイト)10重量部とボリビニルアルコール1重量部との混合物を、バーコーターで8g/m¹の割合で塗布した。そして、125℃で1分間乾燥した。これを用いた 20 ED刷特性は表1のごとくであった。 \*

## \*【1)()32】実施例2

透明なOHP用シート(富士ゼロックスオフィスサブライ社製、JE-001)に、部分ケン化したボリビニルアルコール(クラレ社製、PVA217)を塗布し、この上に固形分濃度30章量%のシリカゾル(触媒化成社製、カタロイドSI-350)5章量部およびボリビニルアルコール(クラレ社製、PVA117)10重量%水溶液1章量部の混合物を、16g/m³の割合で塗布した。さらに吸着能70mg/gを有する固形分濃度10重量%のアルミナゾル(日産化学社製、100)10章量%のアルミナゾル(日産化学社製、100)10章量%のアルミナゾル(日産化学社製、100)10章量が水溶液1章量部の混合物を、バーコーターで8g/m³の割合で塗布し、乾燥せしめた。これを用いた印刷特性は表1のごとくであった。また、OHP用シートとしての透光性は振われていなかった。

【0033】比較例

実施例1で作製したベース紙を用いた印刷特性は表1の ごとくであった。

[0034]

【表1】

	色製度	解像度	吸インク速度	コート層強度	耐水性
実施例1 実施例2	3. 05	5. 5 6. 0	制定限界以下 0、3秒	3 H 2 H	0
比較例	2. 60	4.0	0.519	2 B	×

[0035]

録物が得られる。特に、インクジェットプリンタ用の記

【発明の効果】本発明の記録シートは、高いインク吸収 性を有し、かつ、色素の定着が良好で、色濃度の高い記

【発明の効果】本発明の記録シートは、高いインク吸収 30 録シートとして好適に使用することができる。

特開平6-55829

【公報権別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第2部門第4区分 【発行日】平成8年(1996)10月8日

【公開番号】特開平6-55829 【公開日】平成6年(1994)3月1日 【年通号数】公開特許公報6-559 【出願番号】特願平5-160094 【国際特許分類第6版】 B4IM 5/00

[FI] 841M 5/00 B 8808-2H

【手続補正書】 【提出日】平成7年5月11日 【手続補正1】 【補正対象書類名】明細書

【捕正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更 【補正内容】 【特許請求の範囲】

【請求項1】益封上に、シリカ多孔貿層を有し、その上層に、アルミナまたはアルミナ水和物を含有する多孔質層を有する記録シート。

【請求項2】アルミナまたはアルミナ水和物は、アルミ

ナゾルを乾燥して得られるゲルである論求項 1 の記録シート。

【請求項<u>3</u>】 基材が紙である請求項 1 <u>または 2</u>の記録シート。

【請求項<u>4</u>】シリカとして、平均粒子直径2~50μm、平均細孔直径80~500点、細孔容積0.8~2.5cc/gの多孔性シリカ粒子を含有する請求項1~<u>3</u>のいずれか1の記録シート。 【請求項<u>5</u>】インクジェットプリンタ用である請求項1

~4のいずれか1の記録シート。